

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Mentor:
Dr.sc. Franjo Cajner

Filip Polović
Matični broj: 0035183867

Zagreb, 2015.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum: 26-02-2015	Prilog
Klasa: 602-04/15-6/3	
Ur.broj: 15-1703-15-99	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: FILIP POLOVIĆ

Mat. br.: 0035183867

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Karakterizacija nitriranih i PACVD postupkom prevučenih površinskih slojeva**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Characterization of plasma nitrided and PACVD surface layers**

Opis zadatka:

PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) je postupak stvaranja tanke prevlake kemijskim putem potpomognuto plazmom. Obradci s PACVD prevlakom imaju višestruko povećanu otpornost na trošenje, antikoroziivnu zaštitu, otpornost na visoke radne temperature i mali faktor trenja. Uobičajeno se prije prevlačenja provodi nitriranje kako bi se postigla dobra svojstva i odgovarajuća prionjivost prevlake te potpora osnovnog materijala.

U radu treba provesti kemijsku analizu i ispitivanje debljine plazma nitriranih uzoraka s i bez prevlake (TiCN i TiBN) na četiri različita čelika.

Zadatak zadan:

25. studenog 2014.

Zadatak zadao:

Prof.dr.sc. Franjo Cajner

Rok predaje rada:

1. rok: 26. veljače 2015.

2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 2., 3., i 4. ožujka 2015.

2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

Izjava

Izjavljujem da sam završni rad na temu „Karakterizacija nitriranih i PACVD postupkom prevučenih površinskih slojeva“ izradio samostalno uz potrebne konzultacije, savjete i uporabu navedene literature.

Filip Polović

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom studiranja. Hvala još jednom što ste vjerovali u mene.

Posebno se zahvaljujem mentoru dr. sc. Franji Cajneru, dr.sc. Darku Landeku, dr.sc. Lidiji Ćurković, mag.ing. Saši Kovačiću i mag.ing. Hrvoju Rafaelu na savjetima i velikoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

Sažetak završnog rada

Završni rad sastoji se od dvije cjeline:

- Teorijskog dijela
- Eksperimentalnog dijela

Teorijski dio opisuje PACVD metodu prevlačenja, sastavne dijelove CVD sustava i njihovu svrhu, opis procesa prevlačenja, prednosti i nedostatke procesa, te prekursore koji se najčešće upotrebljavaju za dobivanje prevlak. Svojstva prevlaka i uporaba PACVD-a su obrađeni u posebnim poglavljima.

Eksperimentalni dio se sastoji od opisa predobrade uzoraka za PACVD postupak, te kvantitativna kemijska analiza prevlake GDOES-om i debljina prevlake mjerena calotesterom.

SADRŽAJ

Popis slika	I
Popis tablica	II
Popis oznaka.....	III
1. Uvod.....	1
2. PACVD postupak prevlačenja	2
2.1. Dijelovi PACVD postupka.....	3
2.2. Opis procesa	4
2.3. Prekursori	5
2.4. Prednosti i nedostaci PACVD postupka.....	5
2.4.1. <i>Prednosti</i>	5
2.4.2. <i>Nedostaci</i>	6
3. Prevlake.....	7
3.1. Predobrade.....	7
3.2. TiCN prevlake	8
3.3. TiBN prevlake	9
4. Primjena PACVD postupka	11
5. Eksperimentalni dio	13
5.1. Toplinske predobrade	13
5.2. Rezultati ispitivanja.....	16
5.2.1. <i>GDOES kvantitativna kemijska analiza</i>	16
5.2.2. <i>Debljina prevlake mjerena calotesterom</i>	21
6. Analiza rezultata dobivenih ispitivanjem.....	27
7. Zaključak.....	28
LITERATURA.....	29

Popis slika

Slika 1. PACVD sustav tvrtke Rübig iz Austrije [3].....	2
Slika 2. Shema PACVD sustava[1].....	3
Slika 3. Adhezijske čvrstoća nitriranih uzoraka pri različitom omjeru plinova H_2/N_2 [11].....	8
Slika 4. Ovisnost brzine rasta prevlake o snazi struje u procesu [1].....	8
Slika 5. Rezultati nano ispitivanja nekoliko različitih prevlaka [8]	9
Slika 6. Prikaz rezultata testa brazdanja različitih prevlaka [8]	10
Slika 7. Vijek trajanja različito obrađenih alata svrdla pri testu bušenja [8].....	10
Slika 8. Dekorativni primjer TiN prevlake [14]	12
Slika 9. Dijafragma zvučnika prevučena TiN [15]	12
Slika 10. Unutrašnjost Spectrumat 750 GDS, Leco	16
Slika 11. Rezultati GDOES analize različito površinski obrađenih uzoraka od čelika X38CrMoV5-3	17
Slika 12. Rezultati GDOES analize različito površinski obrađenih uzoraka od čelika X37CrMoV5-1	18
Slika 13. Rezultati GDOES analize različito površinski obrađenih uzoraka od čelika Böhler K390 PM	19
Slika 14. Rezultati GDOES analize različito površinski obrađenih uzoraka od čelika X155CrVMo12-1	20
Slika 15. Calotester	21
Slika 16. Ispitni uzorak s otiscima za analizu	23
Slika 17. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 [25]	23
Slika 18. Specifične izmjere otiska	24
Slika 19. Prikazi otisaka uzoraka pod optičkim mikroskopom	25

Popis tablica

Tablica 1. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka [17-20]	13
Tablica 2. Parametri toplinske obrade uzorka od čelika X38CrMoV5-3	14
Tablica 3. Parametri toplinske obrade uzorka od čelika X37CrMoV5-1	14
Tablica 4. Parametri toplinske obrade uzorka od čelika Böhler K390 PM	15
Tablica 5. Parametri toplinske obrade uzorka od čelika X155CrVMo12-1	15
Tablica 6. Tijek postupka ispitivanja debljine prevlake calotesterom	21
Tablica 7. Parametri postupka (calotester)	22
Tablica 8. Rezultati debljine prevlake uzoraka A2 i A3 u μm	26
Tablica 9. Rezultati mjerenja debljine prevlake uzoraka B2 i B3 u μm	26
Tablica 10. Rezultati mjerenja debljine prevlake uzoraka C2 i C3 u μm	26
Tablica 11. Rezultati mjerenja debljine prevlake uzoraka D2 i D3 u μm	26

Popis oznaka

Oznaka	Veličina	Jedinica
E	- debljina prevučenog sloja	μm
$E_{1,2,3}$	- debljina prevučenog sloja nakon prvog, drugog i trećeg mjerenja	μm
\bar{E}	- srednja vrijednost debljine prevučenog sloja	μm
T, ϑ	- temperatura	K, °C
X	-specifična izmjera na otisku kalotesta	μm
Y	-specifična izmjera na otisku kalotesta	μm

1. Uvod

Ako se bolje sagledaju proizvodni procesi, može se vidjeti kako postoji dosta prostora za optimiranje svakoga procesa. Povećavanjem radnog vijeka alata i konstrukcija uvelike može pospješiti te procese. Dobar načina takvog optimiranja je prevlačenje alata i konstrukcija zaštitnom prevlakom. PACVD danas predstavlja iznimno perspektivnu tehnologiju koja otvara vrata u otkrivanju novih prevlaka koje poboljšavaju svojstva konačnog proizvoda. Mogućnosti i potencijal ove tehnologije još uvijek nisu u potpunosti istražene i ispitane.

Industrija nije jedino mjesto primjene PACVD tehnologije. S obzirom na to da se još uvijek ispituju nove vrste prevlaka, tehnologija ima značajno mjesto u istraživačkim laboratorijima. Promjenom parametara postupka dobivamo različite prevlake, sa svojstvima koja tek treba ispitati. Stoga karakterizacija ovakvih prevlaka daje određen doprinos pri utvrđivanju poboljšanja koja zaštitne prevlake nude.

Iako se metode prevlačenja upotrebljavaju duže od stoljeća, potrebno je otkriti neistražene aspekte njihove primjene.

U ovom će se radu više govoriti o karakterizaciji ovih slojeva i to nakon kvantitativne kemijske analize i određivanja debljine prevlake, dok će se teoretski ukratko opisati najbitnije značajke postupka.

PACVD postupak prevlačenja

PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) je postupak prevlačenja materijala u parnoj fazi kemijskim putem u atmosferi ionizirane plazme. Postupak potpomognut plazmom za aktiviranje CVD postupka, još se naziva i plazmom pojačano taloženje iz parne faze (PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). Visoka korozijska postojanost i otpornost na trošenje samo su neka svojstva koja se mogu poboljšati ovom varijantom CVD postupka. [1,2]

Za formiranje prevlake koristi se izboj struje koji inicira kemijske reakcije u plinu. Nanošenje na podlogu odvija se pri znatno nižim temperaturama (100 do 600 °C) za razliku od CVD postupka. Zbog sposobnosti elektrona visoke energije da proizvedu izboj struje, pri tlaku od 1 do 500 Pa dolazi do kidanja kemijskih veza što rezultira podupiranjem novih kemijskih reakcija. Zahvaljujući niskoj temperaturi prevlačenja, omogućeno je nanošenje zaštitnog sloja na materijale koji ne mogu izdržati visoke temperature CVD postupka. [2]

Dodatne prednosti ovog postupka su homogenost strukture prevlake složenih oblika obratka bez ikakve potrebe za njihovo rotiranje unutar reaktora, bolja prionjivost prevlake na podlogu, sitnozrnata struktura prevlake, mala površinska hrapavost, te mali iznos zaostalih naprezanja. Sva navedena svojstva omogućuju povećanje radnog vijeka, povećanja servisnog ciklusa čime se izravno povećava i produktivnost. [1,2]

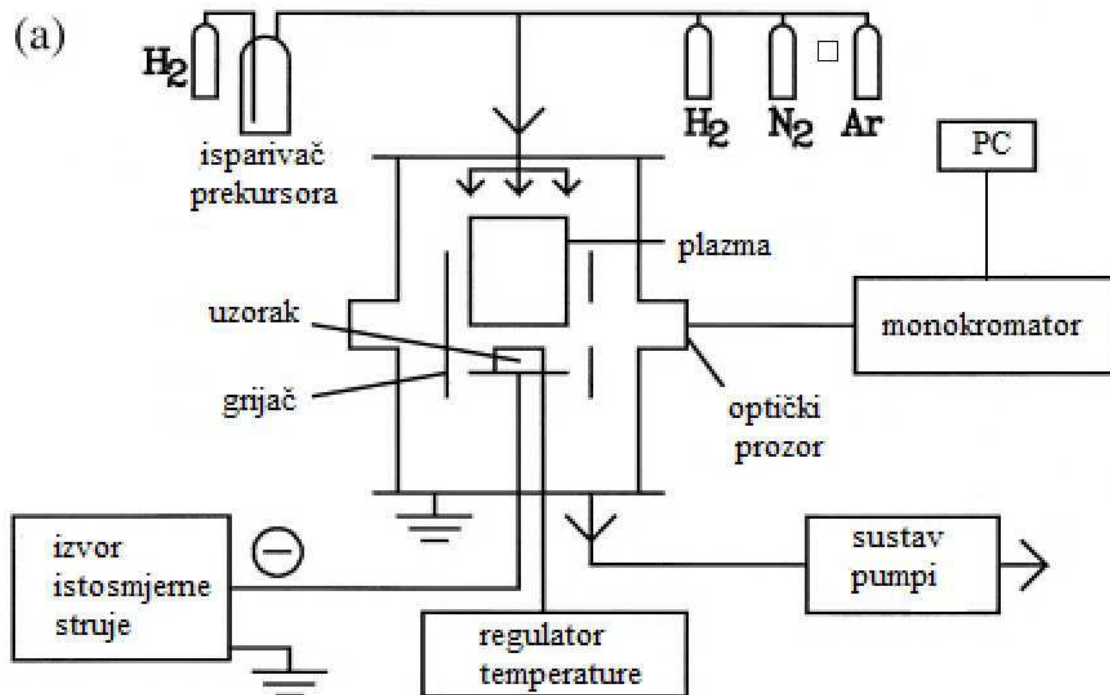
Postoje brojne varijante postupka. Tako ovisno o načinu dobivanja izboja razlikujemo plazmu istosmjernje struje, plazmu izmjenične struje, radio frekventnu plazmu i mikrovalnu plazmu. [2] Na slici 1. nalazi se primjer jednog PACVD sustava.



Slika 1. PACVD sustav tvrtke RÜBIG iz Austrije [3]

1.1. Dijelovi PACVD postupka

Sustav PACVD čine mnoge komponente, a one najbitnije su reaktor, izvor struje, grijač, regulator topline, isparivač prekursora, spremnici plinova, sustav crpki, te sustav za praćenje parametara procesa. Shema jednog takvog sustava nalazi se na slici 2.



Slika 2. Shema PACVD sustava[1]

Reaktor se sastoji od komore u kojoj se odvijaju reakcije. U njoj se nalazi sustav grijanja i držač za obradak. Svrha mu je ugrijati obradak na temperaturu deponiranja prevlake. Reaktor može biti s hladnim ili vrućim zidom. Vrući zid koristi grijanu peć u koju se smještaju obradci za indirektno grijanje. Takav sustav omogućuje bolju kontrolu temperature procesa, međutim prilikom nanošenja se u nekim slučajevima prevlači i peć. Kod reaktora s hladnim zidom, grije se samo obradak, dok zid ostaje hladan. Iako kompleksnija, ovakva izvedba omogućuje bolju kontrolu deponiranja, smanjuju deponiranje na stijenke i trošenje reaktora. Nedostatak ovakvih sustava je u postojanju mogućnosti konvekcije prekursora, što rezultira nejednolikom prevlakom. Taj problem se rješava smanjivanjem radnog tlaka. [4]

Uzorak se stavlja na katodu ispod koje se nalaze grijači. Uz pomoć istosmjernog izvora struje, napon se dovodi na katodu čime dolazi i do zagrijavanja katode. Pomoću regulatora temperature prati se temperatura obratka. Dok se stanje plinova koji sudjeluju u procesu motri pomoću monokromatora. [5]

Sustav za dovod prekursora mora dovesti prekursor u stanje pare, te ga u takvoj formi uvesti u reaktor. Vrsta sustava ovisi o početnom stanju prekursora. Nakon što se dovode u stanje pare, prekursor se u reaktor unosi pomoću plinova nosača Ar ili H_2 . Ti plinovi moraju biti visoke čistoće, te se njihov protok kontrolira ventilom.

Sustav crpki za održavanje tlaka u komori neutralizira djelovanje mogućih ispušnih plinova procesa, održava tlak na potrebnoj temperaturi, te željeno stanje vakuuma. [4]

1.2. Opis procesa

Plazma se uspostavlja između uzorka spojenog na izvor struje i uzemljene stijenke reaktora gdje uzorak predstavlja katodu. Uzorak se ugrijava grijačima koji su vezani za njega te samom plazmom. Kontinuiran tok plinova koji stvaraju plazmu (H_2 , N_2) prati se pomoću računalnog sustava za praćenje. Metalorganski prekursori se pretvaraju u paru u isparivaču i upuhuju u reaktor pomoću H_2 ili Ar kao nosača. U metalorganskim prekursorima je glavni element obično onaj koji se želi nanijeti na površinu. Niski i konstantan tlak održava crpka za regulaciju tlaka. [1]

Postoje dva načina prijenosa prekursora, jedan je izravan, a drugi je daljinski (u odvojenoj se komori generira plazma koja se kroz poseban kanal dovodi do komore u kojoj se nalazi objekt koji prevlačimo). Kod izravne metode elementi koji se nanose nalaze se u istoj komori s objektom koji se prevlači. Zagrijavaju se prolazeći kroz plazmu na putu do površine. U međuvremenu dolazi do stvaranja radikala i iona. Elektroni proizvedeni u plazmi ubrzavaju u nastalom električnom polju i potrebna im je dovoljna količina energije kako bi došlo do ionizacije i disocijacije sudarima. Što je veća snaga električnog polja na granici između plazme i površine koja se prevlači to je veće ubrzanje iona na površinu. Polarizacija nam služi za mijenjanje energije kojom ioni udaraju u površinu. Ako je napon dovoljno visok, doći će do implementacije iona u površinu obratka. Kao izvor plazme koriste se pulsirajuća ili kontinuirana istosmjerna struja. [6]

Kod daljinskog prijenosa plazma se generira na određenoj udaljenosti od obratka. Tako dolazi do uzbude radikala i iona na drugom dijelu sustava cijelog procesa te s ostalim reaktantima tvore osnovni spoj prevlake. Prije nanošenja na površinu dolazi do ponovnog spajanja iona i elektrona. Prekursori se obično dodaju u fazi putovanja prema površini. [6]

Može se zaključiti kako su bitni parametri postupka napon izboja, gustoća struje, protok plinova (nosača prekursora i onih koji čine plazmu) te kapacitet reaktora. Postizanje jednakih uvjeta nanošenja u različitim reaktorima ne znači nužno da će svojstva nanese prevlake biti ista. Promjenom volumena reaktora potrebno je ponovno optimizirati proces. [5]

1.3. Prekursori

Prema [7] prekursor je kemijska supstanca koja sudjeluje u kemijskoj reakciji kojom nastaje neka druga supstanca.

Prekursori su nositelji glavnog elementa prevlake. Mogu biti metali, metalovodici, metalni hidridi, halidi, te metalorganske prevlake.[4] Aktiviraju se sudarima s ionima, elektronima i ostalim tvarima prisutnim u plazmi. Električno polje prenosi dodatnu energiju reaktanata, a time ujedno i smanjuje potrebnu temperaturu procesa. [6]

Prekursori moraju biti jednostavni za uporabu. Ne smiju biti eksplozivni. Najčešće se pojavljuju u obliku sitne prašine. Još neka od svojstva koju su bitna su stabilnost pri pohrani na sobnoj temperaturi, inertnost prema vodi i kisiku, ne smiju biti kancerogeni, niska cijena, bez nečistoća, lako dostupni, stabilni pri 373 K. [6] Kod prevlačenja površine titanom, metalorganski prekursori imaju veliku prednost pred TiCl_4 jer postoji mogućnost nanošenja Cl u strukturu prevlake što dovodi do smanjenja korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje prevlake. [1]

Dijelovi prekursora koji nisu sudjelovali kod prevlačenja postaju nečistoće, te ih je potrebno ukloniti. HCl se zarobljava u tekući dušik jer u čistom obliku mogu oštetiti ispušni sustav. Također se može neutralizirati lužinom. Zapaljivi plinovi sagorijevaju unutra. Određeni skupi prekursor se mogu skupiti i reciklirati. To se radi isključivo ako je ekonomski isplativo. [4]

1.4. Prednosti i nedostaci PACVD postupka

1.4.1. Prednosti

Za razliku od CVD postupka, taloženje se odvija pri nižim temperaturama, što automatski omogućuje prevlačenje materijala osjetljivih na visoke temperature. Povećana otpornost na trošenje kod nekih prevlaka je iznimno visoka, što rezultira duljim radnim vijekom, većim brzinama rada i povećanjem ciklusa održavanja pojedinog alata. Povećana korozijska postojanost omogućuje primjenu obratka u agresivnim medijima bez straha za brzim oštećivanjem prevlake. Mogućnost nitriranja prije samog postupka omogućuje bolju adheziju prevlake na obradak, a time do smanjenja zaostalih naprezanja među slojevima. Određene prevlake imaju i povoljnu toplinsku i električnu provodljivost, stoga se postupak sve češće koristi u poboljšavanju efikasnosti mikroelektroničke industrije. [4,8]

1.4.2. Nedostaci

Zahtjevno kontroliranje i održavanje plazme. Često se smatra jednom od skupljih varijanti CVD postupka. Međutim, PACVD se primjenjuje na tehnologije kod kojih cijena postupka nije upitna ili kod komada koji su osjetljivi na prevlačenje pri visokim temperaturama. Postupak ima poteškoća sa stvaranjem prevlaka visoke čistoće. Nečistoće ponekad mogu imati i pozitivan učinak. Primjer pozitivnog učinka nečistoća je pojava vodika u amorfnim silicijskim filmovima koji imaju dobra optoelektrična svojstva te se koriste kod izrade sunčevih ćelija.

Korištenje plazme visoke ionske energije, koja premašuje 20 eV, može oštetiti neke krhke obratke prilikom snažnog bombardiranja ionima. Kod primjene istosmjernog izvora struje, postoji mogućnost nastanka tlačnih naprezanja u prevlaci. To je opasno kod tankih slojeva gdje može doći do nastanka pukotina te na koncu i pucanja prevlake. [4]

2. Prevlake

Razvoj prevlaka započeo je s prevlakama TiN i TiC. Pokazale su visoku otpornost na trošenje koje je značilo produljenje brzine rada i životnog vijeka prevučenih alata. Prevlake danas imaju brojnu primjenu u svim granama industrije. Idealne prevlake moraju ispuniti zahtjeve poput dobre prionjivosti na osnovni materijal, dovoljnu tvrdoću zbog otpornosti na abraziju, dovoljnu žilavost radi sprječavanja ljuštenja, dobru kemijsku postojanost, te prilagođenost podlozi. Postoje različite podjele prevlaka, no najčešće su dijele na jednokomponentne, višekomponentne, višeslojne, stupnjevite, kompozitne i višefazne. [2,9]

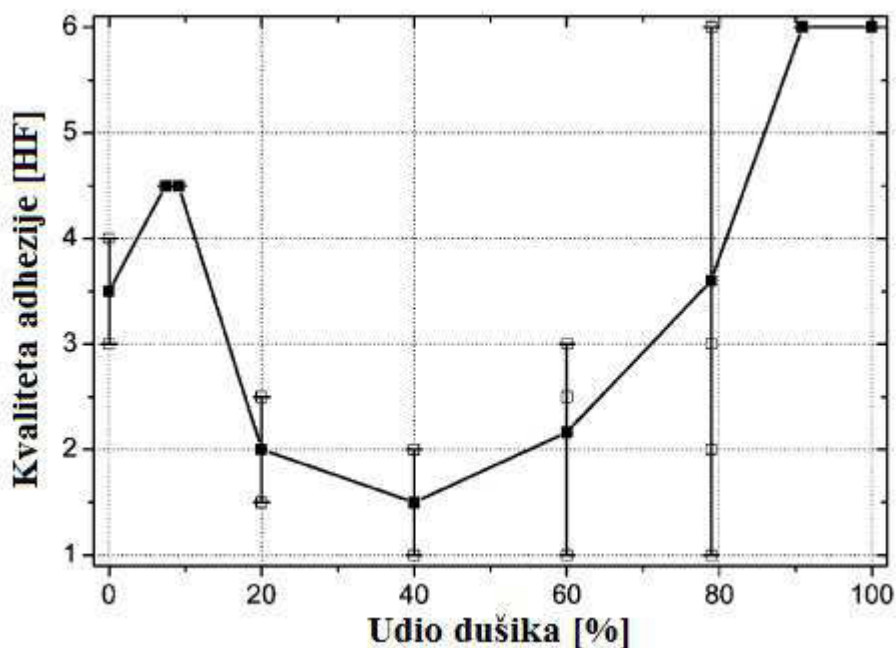
Količina nanesenog sloja se povećava povećanjem napona pražnjenja ili gustoće struje.[5] Ako se nanese sloj prevelike debljine, dolazi do povećanja zaostalih naprezanja unutar strukture. To može dovesti do pucanja i prekida veza između osnovnog metala i prevlake ili do pojavljivanja nepravilnosti u strukturi koje kasnije mogu imati kobne posljedice za prevlaku. Prevlaka je postojanija što je manja hrapavost i bolja adhezija. Tvrdoća cjelokupne prevlake se može povećati nitriranjem.[10] Usprkos naporima u razvoju novih prevlaka i sustava prevlačenja, samo ih nekolicina, i to većinom „jednostavno strukturiranih“ prevlaka, uspije preživjeti na tržištu i postati učestale za upotrebu. [9]

2.1. Predobrade

Radi boljeg prijanjanja prevlake na osnovnu podlogu provode se procesi predobrade. Među te postupke spadaju plazma nitriranje i ionsko bombardiranje površine. Razlikujemo vanjsku i unutarnju predobradu.

Nitriranje se provodi jer se omogućuje postupno povećanje tvrdoće s podloge obratka i prevlake. Poboljšava se prionjivost ako ne dođe do pojave poroznih struktura poput ϵ (Fe_4N) i γ' (Fe_{2-3}N) nitrida. Struktura ovisi o vremenu nitriranja, sastavu plina i legirnih elemenata na obratku. Prilikom stvaranja prevlake, u difuzijskoj zoni dolazi do spajanja dušika s elementima koji imaju veći afinitet prema njemu, tako da se početni difuzijski sloj sastoji od precipitata s V i Cr. Može se reći kako u difuzijskoj zoni dolazi do precipitacijskog očvrnuća s novonastalim nitridima. Nakon difuzijskog sloja nalazi se sloj ϵ i γ' nitrida. Oni ovise o potencijalu dušika i aktivitetu plazme. Pojava ta dva produkta nije povoljna za adheziju. [11]

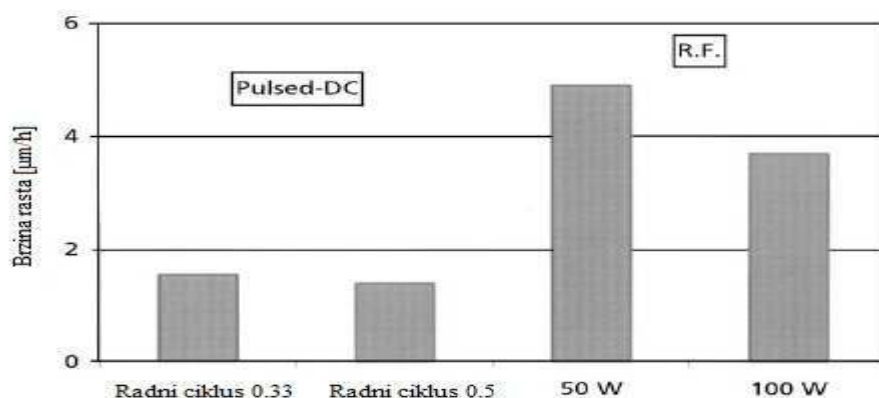
Kako bi se odredio najpovoljniji omjer plinova koji sudjeluju u procesu (N_2 i H_2), provedeno je nitriranje pri različitim omjerima. VDI Rockwell indenter testom mjerila se adhezijska čvrstoća uzoraka. Rezultati prikazani na slici 3. ukazuju na to da je za čelik Böhler K110 (X155CrMoV12-1) najbolji omjer plinova 40% N_2 i 60% H_2 . Na slici se može vidjeti kvaliteta adheziju u odnosu na udio dušika, dok se preostali udio odnosi na vodik. Ovakvim ispitivanjima mogli bi se za razne materijale pronaći povoljan omjer procesnih plinova.[11] U sljedeća dva poglavlja opisane su prevlake TiCN i TiBN jer su ispitani uzorci u eksperimentalnom dijelu bili prevučenim tim prevlakama.



Slika 3. Adhezijske čvrstoća nitriranih uzoraka pri različitom omjeru plinova H_2/N_2 [11]

2.2. TiCN prevlake

Za razliku od konvencionalnih TiN prevlaka, TiCN-ne imaju povoljniju mikrostrukturu, izraženiju mikrotvrdoću, a time i otpornost na trošenje. Udio ugljika povećava mehanička svojstva. Ugljik se nalazi otopljen u kristalnoj rešetci TiN. Bolja adhezija s osnovnim materijalom se postiže nitiranjem ili poliranjem. [10,12] Na slici 4. vidi se ovisnost brzine rasta o snazi struje u procesu.

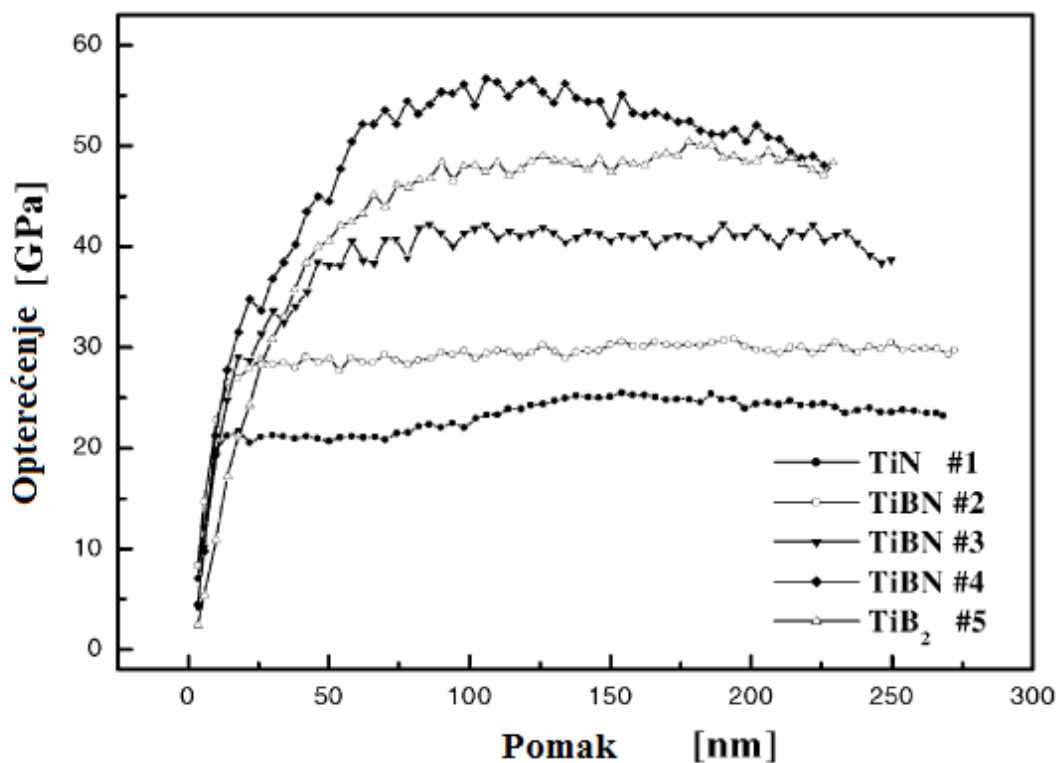


Slika 4. Ovisnost brzine rasta prevlake o snazi struje u procesu [1]

Osjetljive su na zajedničko djelovanje erozije i korozije. Najprije se nečistoćama u korozijski agresivnom mediju odstrani prevlaka, a potom korozija napada osnovni materijal. Dolazi do istrošenja površine, što je oštećenje toliko veliko da se alat više ne može upotrebljavati. [8]

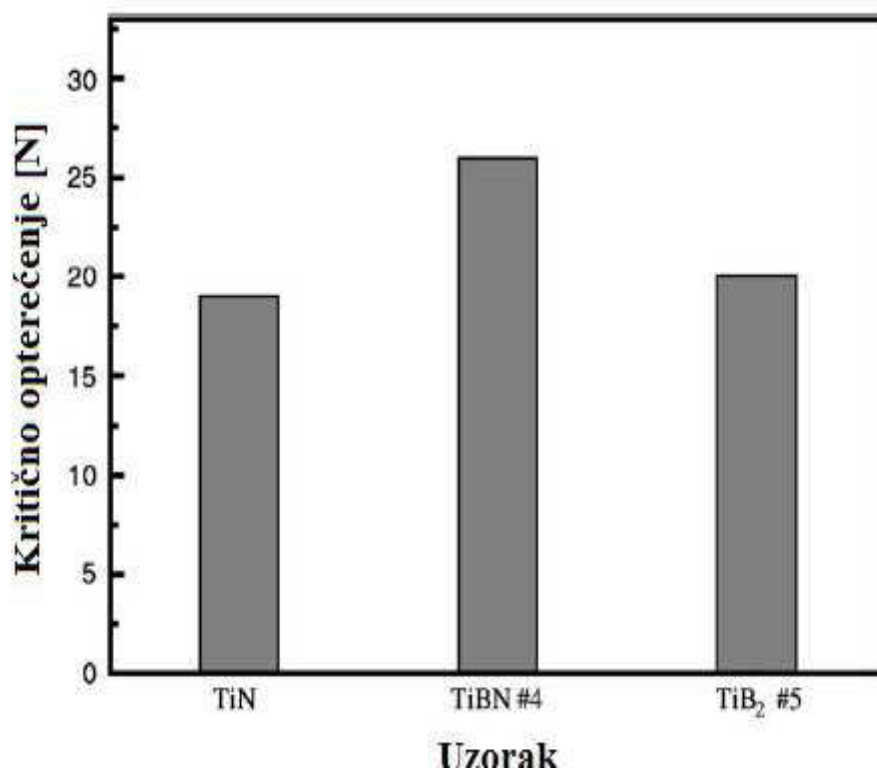
2.3. TiBN prevlake

TiBN prevlaka se može okarakterizirati kao kompozit koji se sastoji od TiN, TiB i TiB₂ kristala. Upotrebom na određenim alatima povećana su mehanička svojstva i korozijska postojanost. Rezultat svega toga je povećan životni vijek alata i povećanje razmaka servisiranja samog alata. Prevlaka ima visoku otpornost na trošenje, temperaturnu postojanost i stabilnost, te izvrsna antikorozivna svojstva. Prije nanošenja prevlake, potrebno je provesti nitiranje kako bi se poboljšala adhezija između prevlake i materijala koji se nanosi. Adhezija se postiže smanjenjem razlike tvrdoće. Nano ispitivanjem utvrđenja je čvrstoća i do 55 GPa i visoka korozijska postojanost. Rezultati jednog takvog ispitivanja mogu se vidjeti na slici 5. Jasno je vidljivo kako prevlaka od TiBN može podnijeti najveće opterećenje. [8]



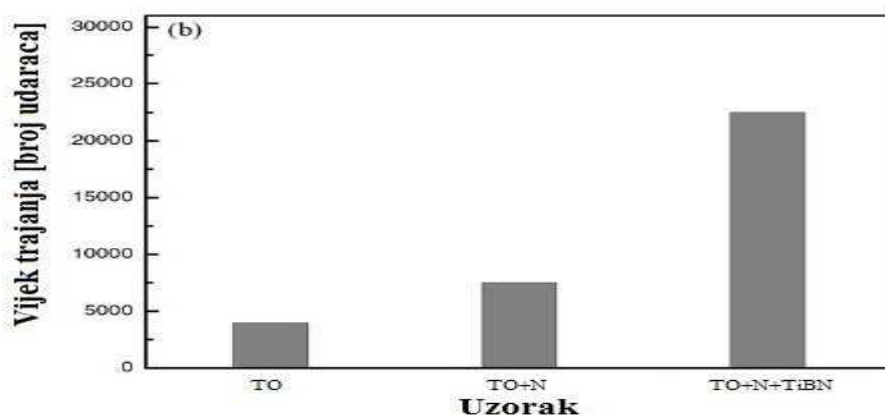
Slika 5. Rezultati nano ispitivanja nekoliko različitih prevlaka [8]

Plinovi koji se upotrebljavaju za nanošenje TiBN su H₂, Ar, N₂, BCl₃ i TiCl₄. BCl₃ je nositelj bora, usporedbom dvije različite prevlake, kod koje jedna ima manji udio BCl₃, može se vidjeti da prevlaka sa više BCl₃ ima veće otpornost kod ispitivanja nanoindentacija (slika 5.) i veće kritično opterećenje kod trošenja testom brazdanja (slika 6.).[8]



Slika 6. Prikaz rezultata testa brazdanja različitih prevlaka [8]

Primjer primjene je prevučeno svrdlo. Za razliku od neprevučene, TiBN pokazuje izdržljivost i od 20 000 – 25 000 bušenja. Time je prevlaka pokazala svoja superiorna mehanička svojstva. Do zaribavanja kasnije neće doći zbog korozije, nego zbog fizičkog trošenja koje nakon određenog vremena skida sloj prevlake s osnovnog materijala. Ovom prevlakom je znatno povećan životni vijek svrdla. Na slici 7. može se vidjeti usporedba tri različita svrdla. Kod jednog je radni alat samo toplinski obrađen, kod drugog toplinski obrađen i nitriran, dok je kod trećeg provedena toplinska obrada, nitriranje i prevlačenje TiBN. [8]



Slika 7. Vijek trajanja različito obrađenih alata svrdla pri testu bušenja [8]

3. Primjena PACVD postupka

PACVD postupci imaju svestranu primjenu, a ovisi o vrsti prevlake (TiBN, TiCN, TiN, TiAlN, ZrCN, BCN, dijamantne prevlake, itd.). Tako se dijamantni filmovi upotrebljavaju za prevlačenje dijafragme zvučnika jer im daje bolja akustična svojstva. Takva prevlaka ima visoku tvrdoću, kemijsku inertnost, toplinsku provodljivost, optičku prozirnost, te nisku dielektričnu konstantu. Mogu se upotrijebiti kao dijelovi hladila kod mikroelektroničke i optoelektroničke opreme, kod raznih senzora, infracrvenih prozora, te hladnih katoda. Dijamantni filmovi najčešće se nanose mikrovalnom plazmom. [4]

Korištenje amorfnog ugljika kao prevlake također pospješuje određene proizvode. Svojstva su mu slična onima koje posjeduje dijamantna prevlaka. Električna provodljivost mu ovisi o udjelu vodika. Nanose se na polikarbonate kako bi im se povećala otpornost na radijacijsku degradaciju. Koriste se kod glave videorekordera preko kojeg se vrte videovrpce jer omogućuju nisko trenje i dobra adhezijska svojstva, stoga se vrpce mogu puštati. Smanjuju trošenje bubnja za pokretanje trake, a tako i trošenje same trake. [4]

Primjena nitrida (Ti(C,N), Ti(Al,N), Ti(B,N)) ima raznoliku primjenu. Najčešće su to elektroničke komponente, informacijske tehnologije (za pohranu podataka), kemijskom inženjerstvu, tekstilnoj industriji i kod medicinskih tehnologija. [6] Sve se više razvija primjena za tlačno lijevanje aluminijske, suho rezanje aluminijske, te ekstruziju, kovanje i oblikovanje aluminijske. Također se mogu koristiti i kao dekorativni sloj. [10,13]

Ostale prevlake koriste se za poboljšavanje mikroelektroničke opreme, solarne ćelije, vodiče, električne izolatore, termalne vodiče, te magnetsku pohranu podataka. [4] Slike 8. i 9. prikazuju primjenu prevlaka.



Slika 8. Dekorativni primjer TiN prevlake [14]



Slika 9. Dijafragma zvučnika prevučena TiN [15]

4. Eksperimentalni dio

4.1. Toplinske predobrade

Prilikom eksperimentalnog ispitivanja, korištena su četiri različita čelika od četiri različitih proizvođača. Točni nazivi proizvođača te udjeli elemenata u pojedinom uzorku vidljivi su u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka [17-20]

Proizvuđač/ Oznaka	Oznaka	C	Cr	Mo	V	Si	Mn	W	Co
KIND& CO RPU-ESU	1.2367 X38CrMoV5-3	0,38	5,00	3,00	0,50	0,40	0,40	-	-
Uddeholm Vida 1 ESR	1.2343 X37CrMoV5-1 H11	0,38	5,00	1,30	0,40	1,00	0,40	-	-
Böhler K 390 PM	-	2,47	4,20	3,80	9,00	0,55	0,40	1,00	2,00
Böhler K 110	1.2379 X155CrVMo12- D2	1,55	11,30	0,75	0,75	0,30	0,30	-	-

Prije postupka prevlačenja uzoraka, bile su potrebne predobrade. Radi postizanja boljih svojstava prevlake uzorci su toplinski obrađeni, a potom nitrirani.

Kod primjene postupka nitriranja, u najvećem broju slučajeva, predmeti se prije nitriranja toplinski obrađuju zbog toga da se dobije optimum njihovih mehaničkih svojstava. Toplinska obrada prije nitriranja ima još i tu važnu ulogu, da se dobije sitnozrnata struktura koja olakšava primanje dušika, i koja je potrebna za stvaranje besprijekornog nitriranog sloja na površini. Nakon toplinskih obrada, a prije nitriranja, slijedi mehanička obrada brušenjem ili poliranjem.[21]

Toplinska obrada odvijala se u vakuumskoj peći. Prednosti vakuumske peći leže u obradi predmeta bez oksidacije i razgradnje postojećih oksida, nema potrebe za naknadim čišćenjem, te nema razugljičenja. Značajno su manje deformacije i promjene dimenzija u odnosu na ostale načine toplinske obrade. Postupak je pogodan za automatsko vođenje cijelog procesa uz visoku ponovljivost. Velika prednost je i mogućnost izvođenja više postupaka odjednom (kaljenje + popuštanje). [22]

Parametri obrada za pojedini uzorak mogu se vidjeti u tablicama 2 do 5. Nakon predobrada, a prije prevlačenja, uzorci su odmašćeni s 96% alkoholom.

Tablica 2. Parametri toplinske obrade uzorka od čelika X38CrMoV5-3

Oznaka (Proizvođač)	Toplinska obrada		Oznaka uzorka	
	Osnovna	Površinska		
X38CrMoV5-3 1.2367 (KIND&Co. RPU-ESR)	$\vartheta_s = 1060^\circ\text{C}$ 1. $\vartheta_p = 620^\circ\text{C}$ 2. $\vartheta_p = 570^\circ\text{C}$	Osnovna TO	A0	
		Nitrirano 500°C / 6h 5% N ₂	A1	
		TiCN prevlaka 500°C / 8 h	A2	
		TiBN prevlaka	A3	

Tablica 3. Parametri toplinske obrade uzorka od čelika X37CrMoV5-1

Oznaka (Proizvođač)	Toplinska obrada		Oznaka uzorka	
	Osnovna	Površinska		
X37CrMoV5-1 1.2343 (Uddeholm Vidar 1 ESR)	$\vartheta_s = 1010^\circ\text{C}$ 1. $\vartheta_p = 500^\circ\text{C}$ 2. $\vartheta_p = 570^\circ\text{C}$	Osnovna TO	B0	
		Nitrirano 500°C / 6h 5% N ₂	B1	
		TiCN prevlaka 500°C / 8 h	B2	
		TiBN prevlaka	B3	

Tablica 4. Parametri toplinske obrade uzorka od čelika Böhler K390 PM

Oznaka Proizvođač	Toplinska obrada		Oznaka uzorka	
	Osnovna	Površinska		
Böhler K 390 PM	$\vartheta_a = 1180^\circ\text{C}$ 1. $\vartheta_p = 500^\circ\text{C}$ 2. $\vartheta_p = 540^\circ\text{C}$	Osnovna TO	C0	
		Nitirano	C1	
		TiCN prevlaka 500°C / 6h	C2	
		TiBN prevlaka	C3	

Tablica 5. Parametri toplinske obrade uzorka od čelika X155CrVMo12-1

Oznaka (Proizvođač)	Toplinska obrada		Oznaka uzorka	
	Osnovna	Površinska		
X155CrVMo12-1 1.2379 (Böhler K 110)	$\vartheta_a = 1030^\circ\text{C}$ $\vartheta_p = 200^\circ\text{C}$	Osnovna TO	D0	
	$\vartheta_a = 1070^\circ\text{C}$ 1. $\vartheta_p = 520^\circ\text{C}$ 2. $\vartheta_p = 540^\circ\text{C}$	Nitirano 480°C / 3 h 10% N ₂	D1	
		TiCN prevlaka (500°C / 3h 40% N ₂) 500°C / 8h	D2	
		TiBN prevlaka	D3	

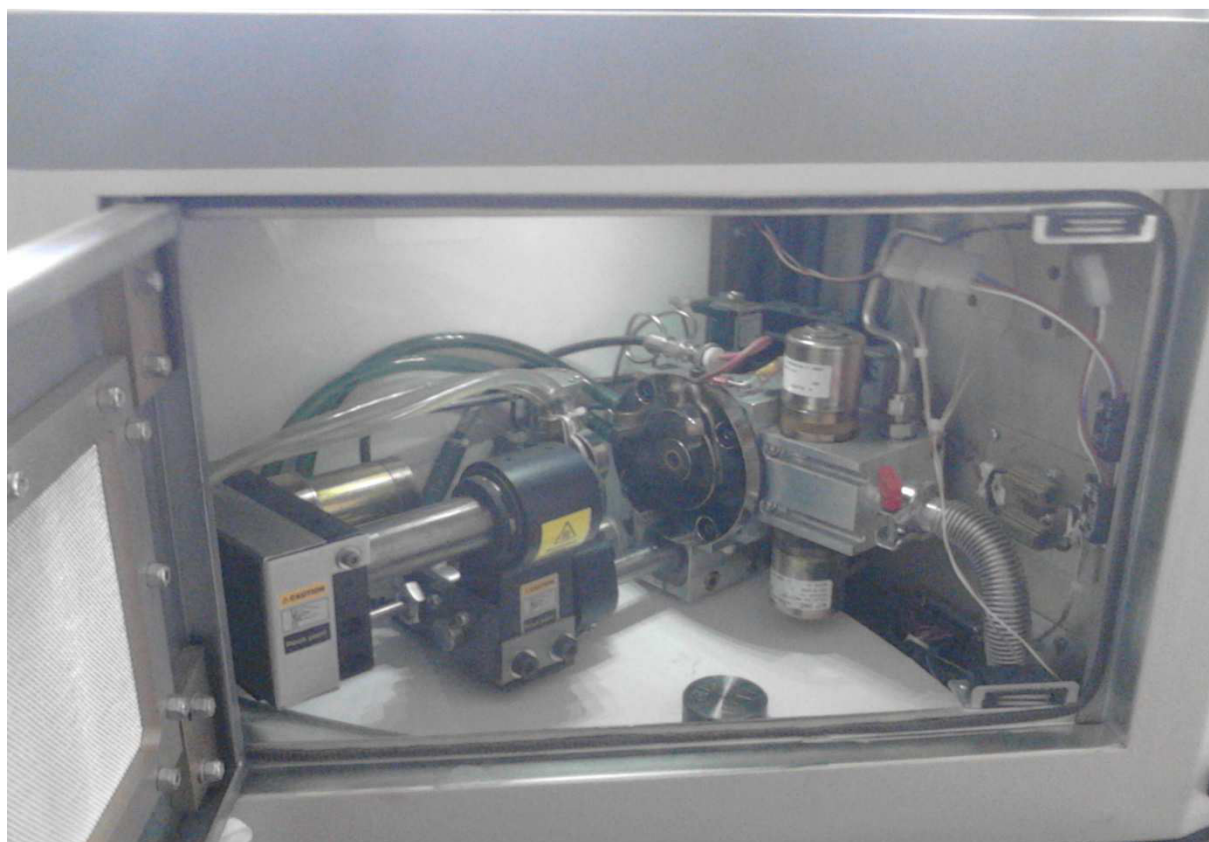
4.2. Rezultati ispitivanja

4.2.1. GDOES kvantitativna kemijska analiza

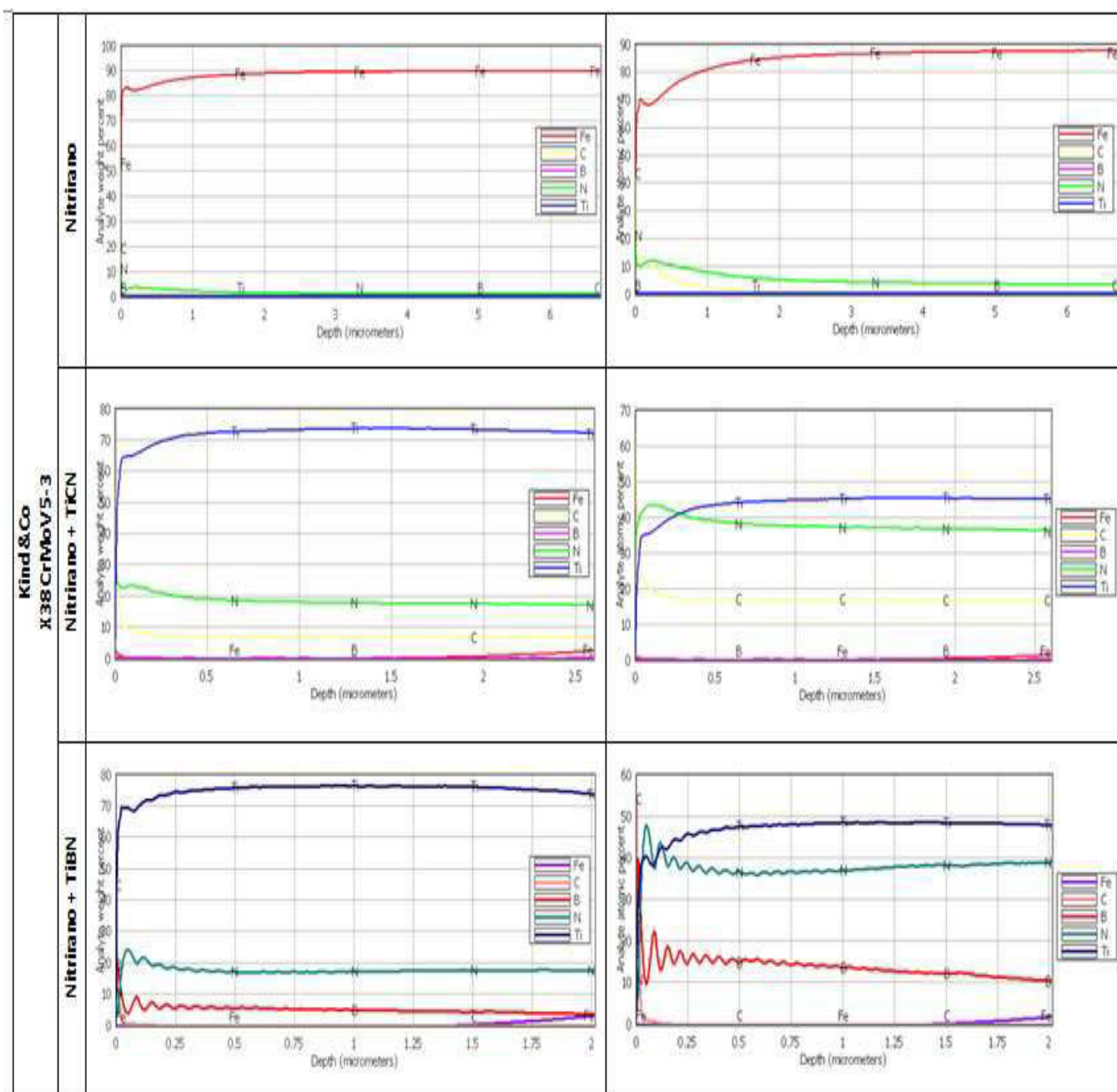
GDOES (*Glow discharge optical emission spectrometry*) služi za površinsku analizu uzoraka. Daje kvantitativni prikaz distribucije elemenata u tankom površinskom sloju na metalnom materijalu. Metodom se određuje kvantitativan sastav i debljina prevlake. Prednosti GDOES metode su jednostavna priprema uzorka, brzo vrijeme obrade podataka i relativno visoka osjetljivost. [23]

GDOES funkcioniра tako da se atomi na površini uzorka rasprše, ioniziraju, pobude, te imitiraju karakteristično svjetlo u plazmi. Za dobivanje plazme koristi se argon. Optički spektrometar detektira svjetlost koju emitira pobuđeni atom. Može detektirati sve elemente uključujući H, C, N, O. [24]

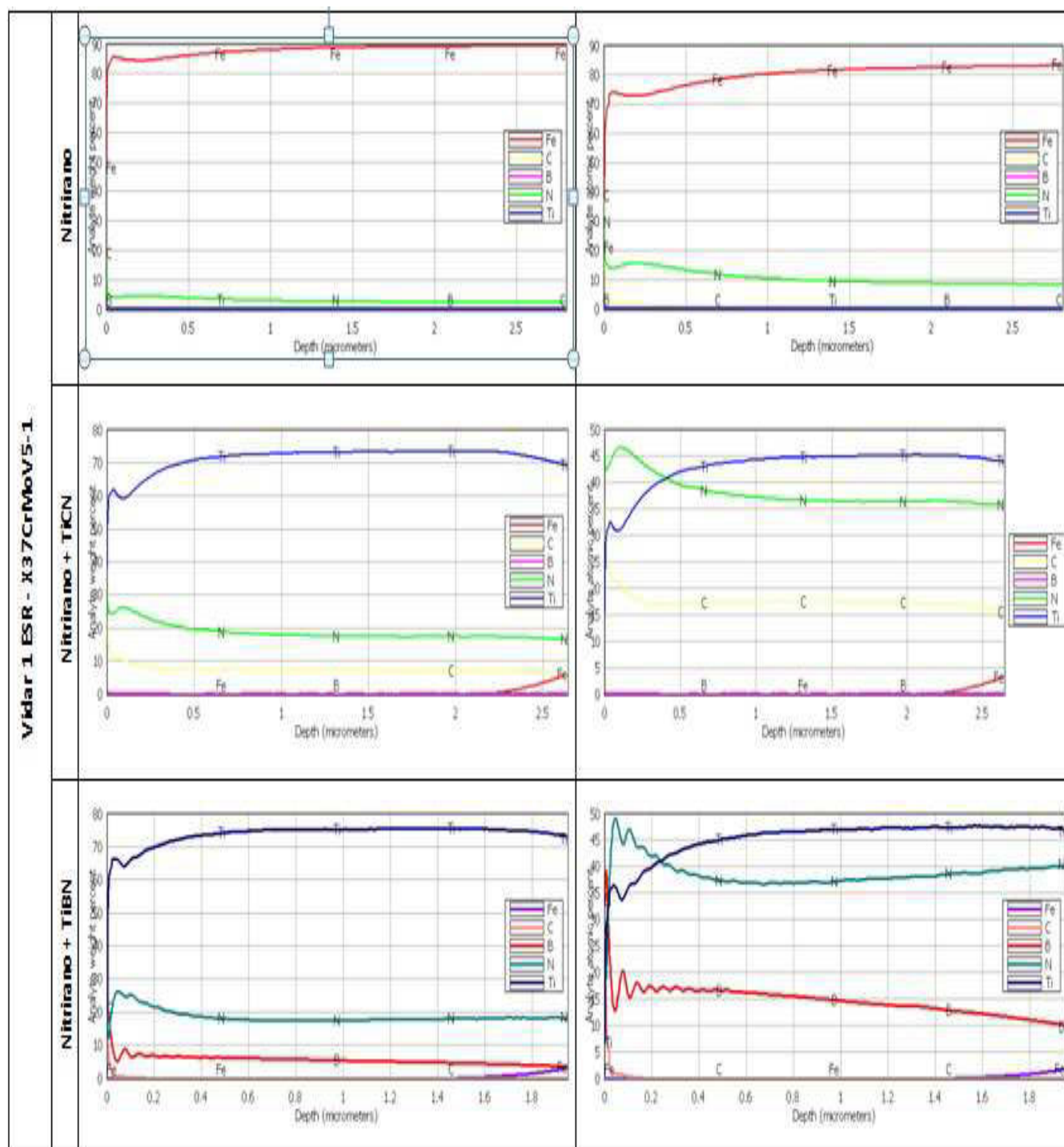
Analiza uzoraka provedena je u Laboratoriju za analizu materijala na uređaju SPECTRUMAT 750 GDS (Leco). Unutrašnjost uređaja vidi se na slici 10, a rezultati pojedinog uzorka se nalaze na slikama 11 do 14. U lijevom stupcu prikazan je maseni udio elemenata ovisno o dubini prevlake, dok je u desnom stupcu prikazan udio atoma pojedinog elementa ovisno o debljini prevlake.



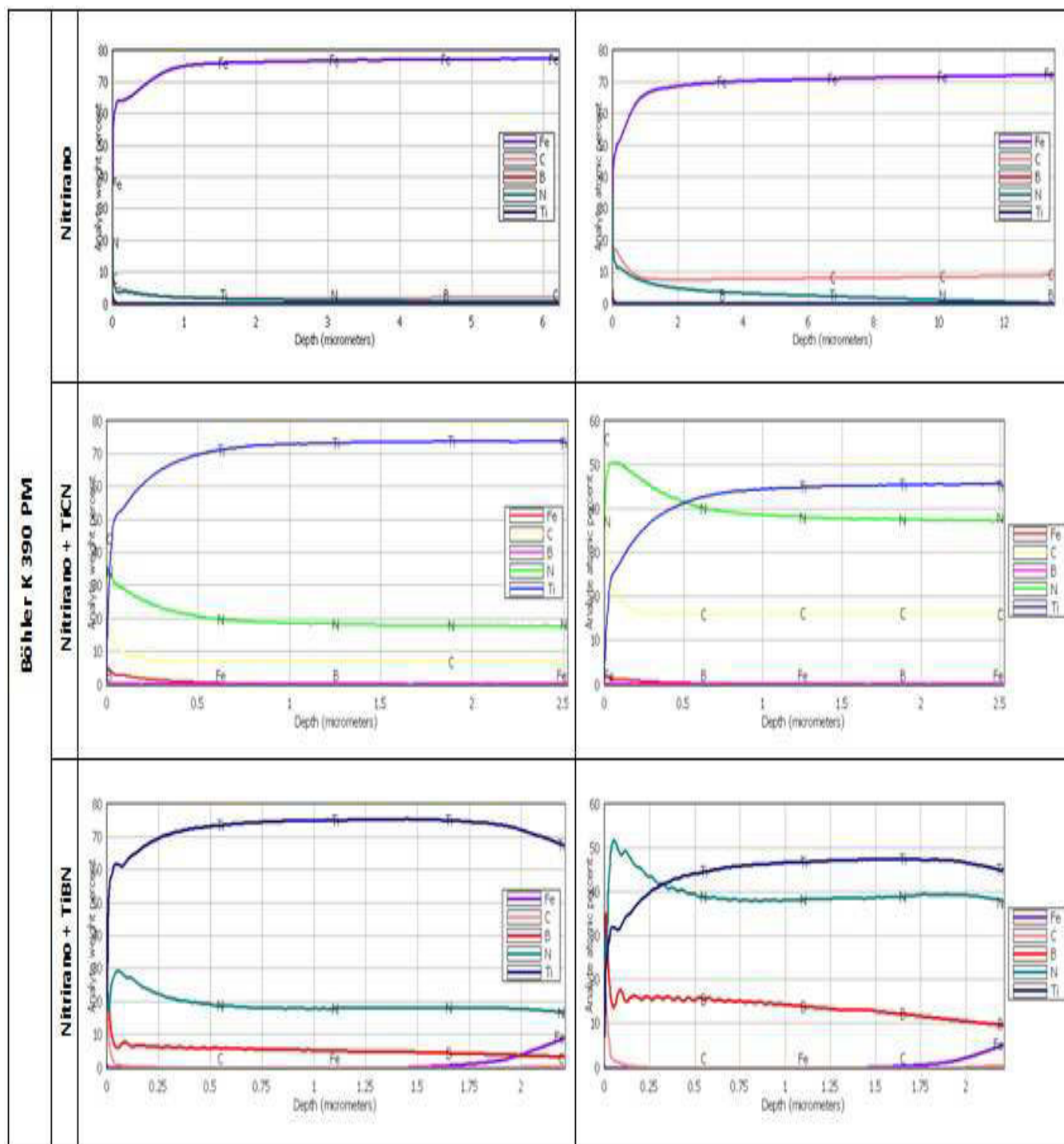
Slika 10. Unutrašnjost Spectrumat 750 GDS, Leco



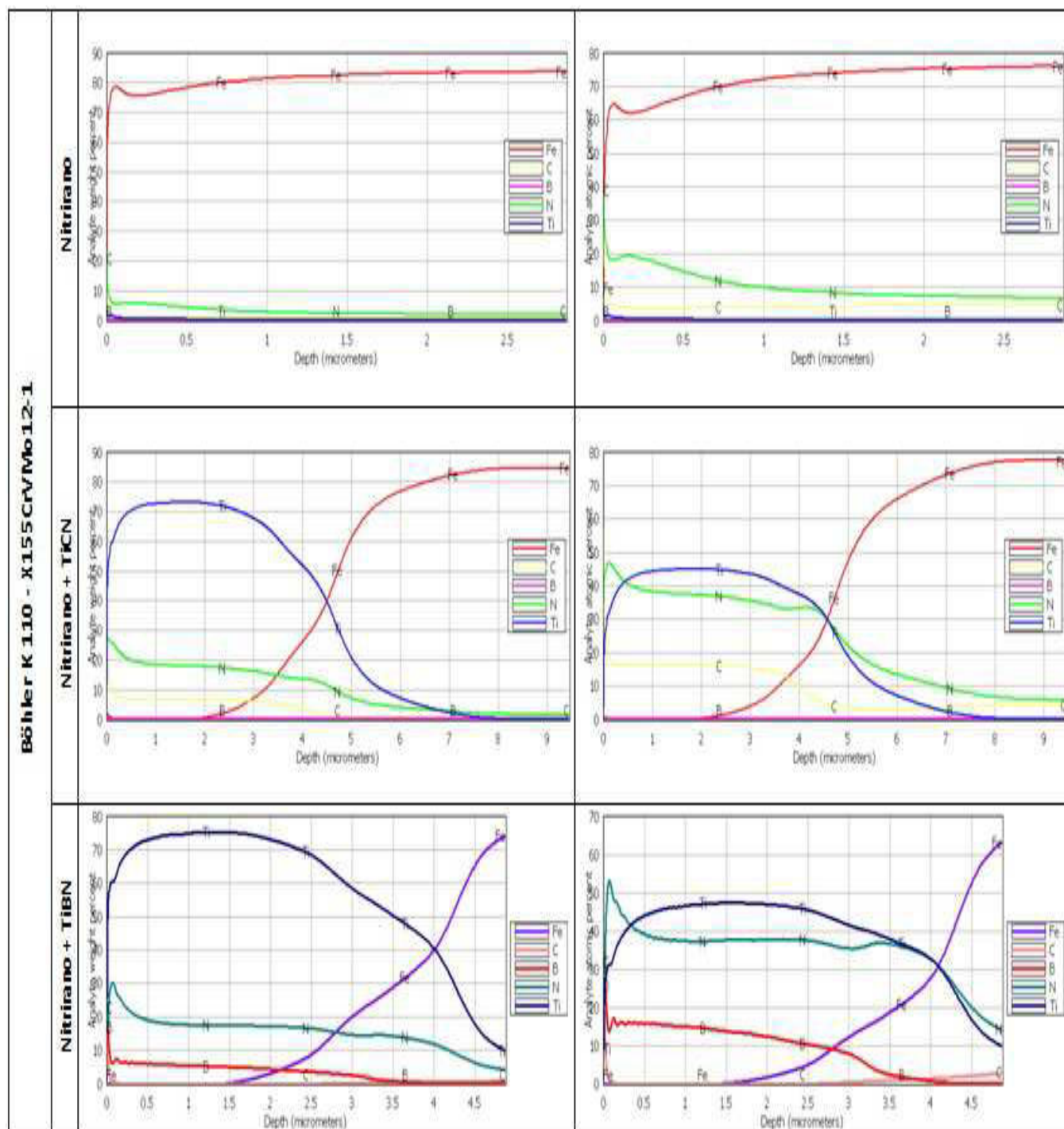
Slika 11. Rezultati GDOES analize različito površinski obrađenih uzoraka od čelika X38CrMoV5-3



Slika 12. Rezultati GDOES analize različito površinski obrađenih uzoraka od čelika X37CrMoV5-1



Slika 13. Rezultati GDOES analize različito površinski obrađenih uzoraka od čelika Böhler K390 PM



Slika 14. Rezultati GDOES analize različito površinski obrađenih uzoraka od čelika X155CrVMo12-1

4.2.2. Debljina prevlake mjerena calotesterom


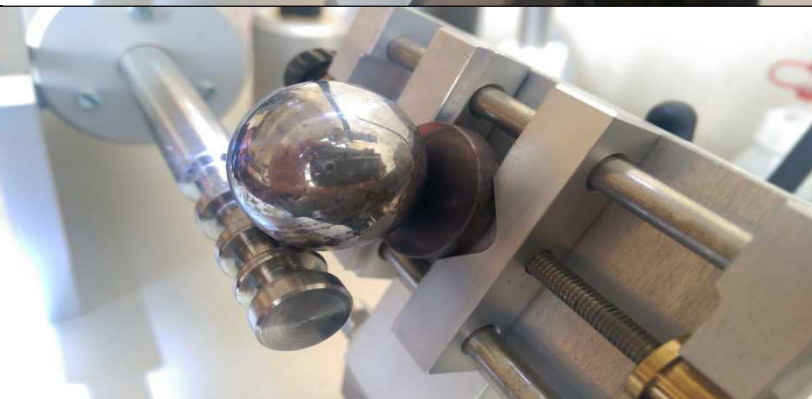

Calotester je uređaj koji omogućava mjerenje debljine prevlake. Metoda se svrstava među metode odnošenja jer se tijekom ispitivanja oštećuje prevlaka kako bi se mogla odrediti debljina uzorka. Preciznost postupka ovisi o hrapavosti površine, kontrastu slojeva, te mikroskopu na kojem se kasnije gleda nastalo oštećenje prevlake. [25] Calotester se može vidjeti na slici 15, a tijek postupka ispitivanja prikazan je u tablici 6.



Slika 15. Calotester

Tablica 6. Tijek postupka ispitivanja debljine prevlake calotesterom

<p>Nakon čišćenja uzorka od moguće prašine, stežemo ga na spravu</p>	
<p>Odaberemo kuglicu za ispitivanje. Na ekranu pomoću kontrolnih tipki odredimo parametre ispitivanja (brzinu vrtnje i vrijeme trajanja vrtnje)</p>	

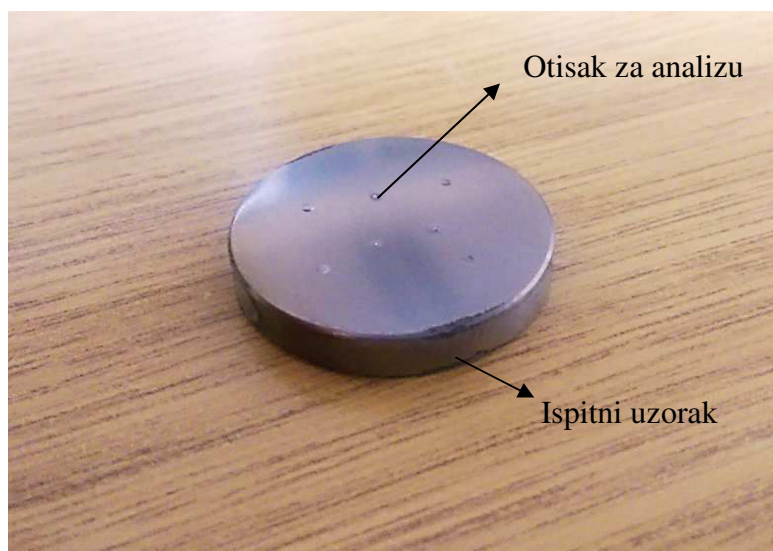
<p>Kuglica se pozicionira na rotirajući cilindar tako da ostvari kontakt s uzorkom. Dodaje se nekoliko kapi dijamantnog abraziva kako bi se ostvarilo trenje između podloge i kuglice.</p>	
<p>Rotiranjem cilindra, rotira se kuglica te stvara udubljenje na prevlaci.</p>	
<p>Nakon što je kuglica probila prevlaku, uzorak je spreman za mjerenje pod mikroskopom.</p>	

Parametri postupka su brzina vrtnje, vrijeme trajanja postupka i promjer kuglica. Za ovo ispitivanje parametri su navedeni u tablici 7. Točnost rezultata se povećava s korištenjem kuglice većeg promjera. [24] Vrijednosti brzine i vremena od 60 okretaja u minuti i 50 sekundi su se pokazale najboljim za dobivanje potrebnog otiska.

Tablica 7. Parametri postupka (calotester)

Brzina vrtnje [okr/min]	60
Vrijeme trajanja postupka [s]	50
Promjer kuglice [mm]	25

Za potrebe mjerenja dovoljna su tri probijanja, međutim neki puta trenje između kuglice i uzorka nije dovoljno, pa se rotiranje zaustavlja prije vremena. Iz tog razloga je na uzorcima probijanje provedeno pet puta, dok se kod analize koriste srodni podaci. Uzorak s otiscima za analizu nalazi se na slici 16.



Slika 16. Ispitni uzorak s otiscima za analizu

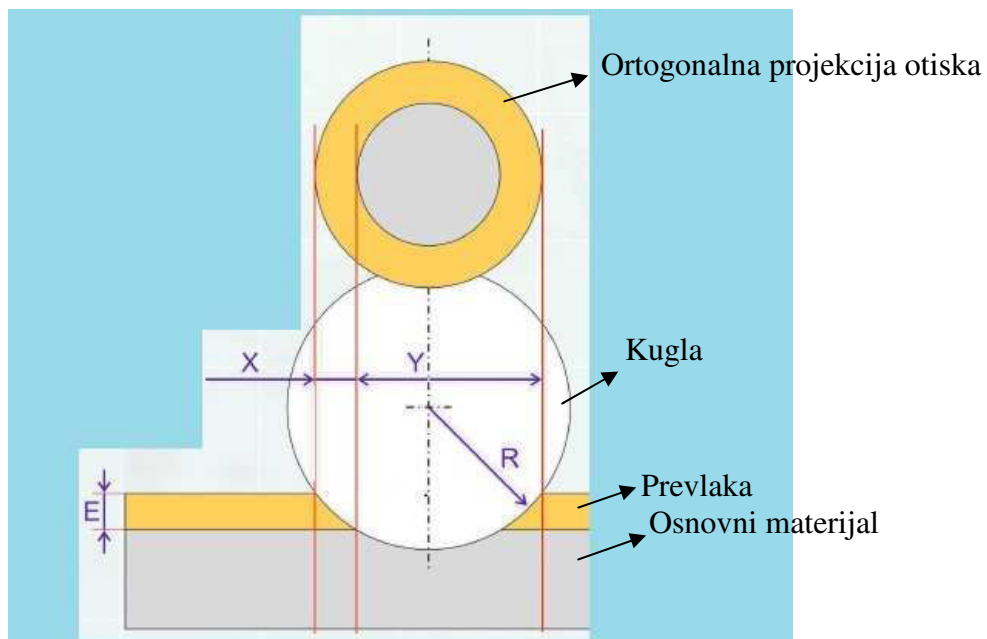
Slijedi pregledavanje uzorka pod svjetlosnim mikroskopom. U Laboratoriju za materijalografiju nalazi se svjetlosni mikroskop Olympus GX51 (slika 17.) Debljina prevlake određuje se računski pomoću empirijske formule (5.1)

$$E = \frac{X \times Y}{\text{promjer kuglice}} \quad (5.1)$$

gdje E predstavlja debljinu prevlake [μm], dok su X i Y [μm] specifične izmjere otiska za analizu prikazane na slici 18.



Slika 17. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 [25]

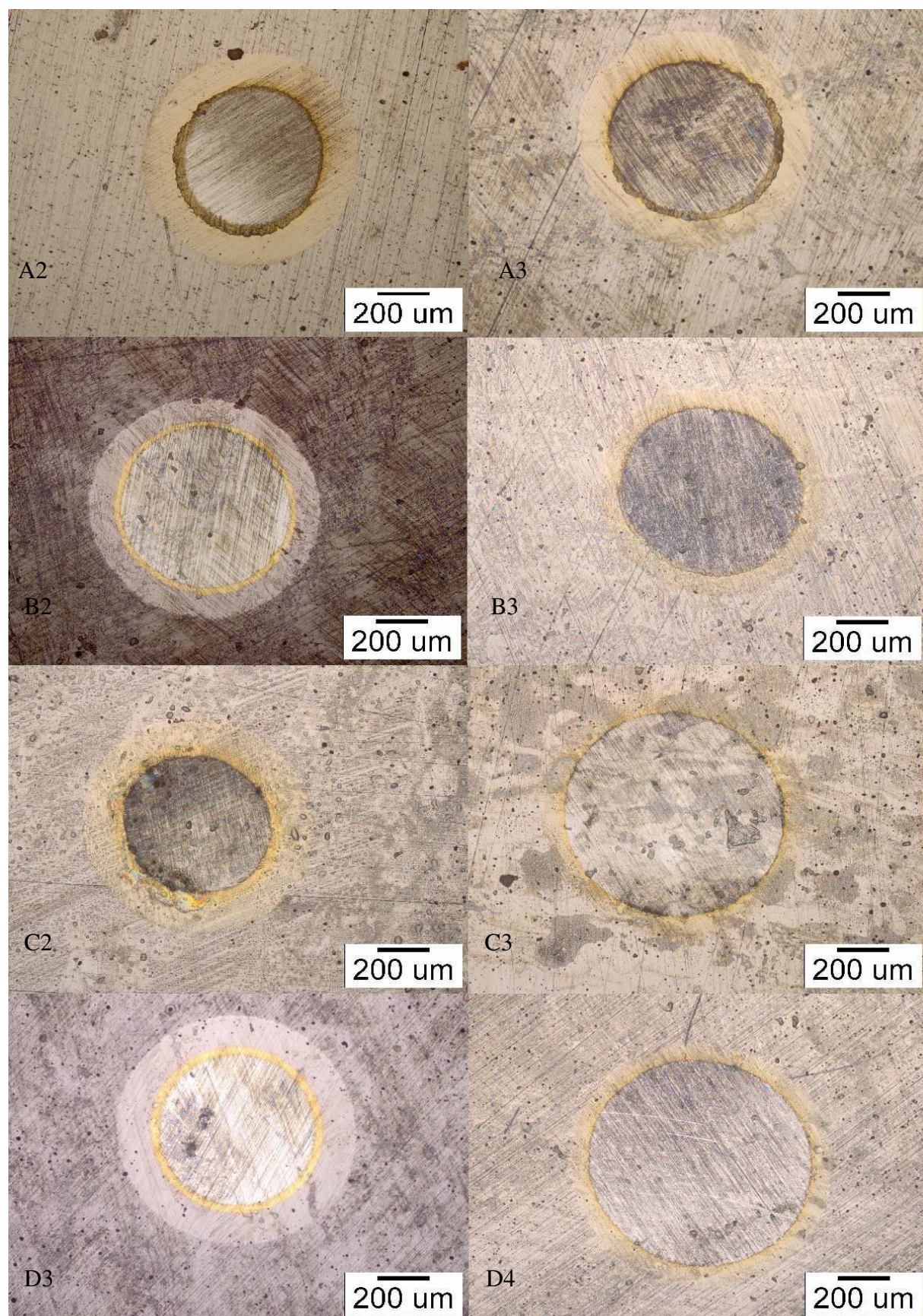


Slika 18. Specifične izmjere otiska

Nakon što se provedu mjerenja, potrebno je izračunati debljine prevlake, te za svaki uzorak odrediti srednju vrijednost debljine prema izrazu (5.2)

$$\bar{E} = \frac{E_1 + E_2 + E_3}{3} \quad (5.2)$$

gdje je \bar{E} [μm] srednja vrijednost za tri mjerenja otisaka na jednome uzorku. Na slici 19 prikazani su kronološki od A2 do D3 po jedan od uzoraka koji su se analizirali. Dok su rezultati analize debljine za pojedine uzorke prikazani u tablicama 8 do 11.



Slika 19. Prikazi otisaka uzoraka pod optičkim mikroskopom

Tablica 8. Rezultati debljine prevlake uzoraka A2 i A3 u μm

Uzorak A2		Mjerenja			Uzorak A3		Mjerenja	
	1.	2.	3.			1.	2.	3.
X	136	131	141		X	141	163	114
Y	684	778	768		Y	753	752	796
E	3,72	4,08	4,33		E	4,25	4,90	3,63
\bar{E}		4,04			\bar{E}		4,26	

Tablica 9. Rezultati mjerenja debljine prevlake uzoraka B2 i B3 u μm

Uzorak B2		Mjerenja			Uzorak B3		Mjerenja	
	1.	2.	3.			1.	2.	3.
X	129	113	123		X	103	159	137
Y	760	767	649		Y	862	681	760
E	3,92	3,47	3,19		E	3,55	4,33	4,16
\bar{E}		3,53			\bar{E}		4,02	

Tablica 10. Rezultati mjerenja debljine prevlake uzoraka C2 i C3 u μm

Uzorak C2		Mjerenja			Uzorak C3		Mjerenja	
	1.	2.	3.			1.	2.	3.
X	108	121	99		X	116	166	164
Y	813	721	685		Y	903	692	708
E	3,51	3,49	2,71		E	4,19	4,59	4,64
\bar{E}		3,24			\bar{E}		4,48	

Tablica 11. Rezultati mjerenja debljine prevlake uzoraka D2 i D3 u μm

Uzorak D2		Mjerenja			Uzorak D3		Mjerenja	
	1.	2.	3.			1.	2.	3.
X	158	168	143		X	153	150	153
Y	765	799	824		Y	704	701	704
E	4,83	5,37	4,71		E	4,31	4,21	4,31
\bar{E}		4,97			\bar{E}		4,27	

5. Analiza rezultata dobivenih ispitivanjem

Analizom rezultata svih provedenih ispitivanja (GDOES, calotester) mogu se, bez obzira što je riječ o ispitnim metodama različitog karaktera, izvesti određeni zaključci o značajkama PACVD-om prevučenih uzoraka. Karakterizacija materijala provedena je ispitivanjem debljine prevlake calotesterom i GDOES analizom.

Rezultati GDOES analize pokazali su da je provedeno uspješno prevlačenje površine. Prva tri uzorka mjerena su do dubine od 2-2,5 μm i jasno je vidljivo, prema rezultatima za pojedini uzorak i vrstu prevlake, da se u ispitanim slojevima nalaze elementi koji su se nanosili (Ti, B, C i N). Pokazalo se da se GDOES analizom može odrediti i kvantitativni kemijski sastav prevlake i približna vrijednost debljine prevlake. Na prva tri uzorka je mjerenje rađeno samo do dubine od 2,5 odnosno 3 μm , te se na njima ne može odrediti približna debljina sloja. Dok je kod četvrtog uzorka to moguće. Na svim se uzorcima vidi da je maseni udio Ti u TiCN prevlakama oko 70% dok udio ugljika iznosi ispod 10%. Kod TiBN uzoraka maseni udio Ti je dosta sličan onima u TiCN premda se lagano penje prema 80%, dok je udio B kao i ugljik ispod 10%.

Rezultati provedeni ispitivanjem calotesterom dali su nam bolji uvid u približnu debljinu sloja. Prosječni iznosi debljine za pojedine uzorke iznose od 3,23-4,97 μm . Debljine se razlikuju ovisno o ispitivanom uzorku, načinu predobrade, te parametrima samog prevlačenja.

Usporedba rezultata GDOES analize i ispitivanja calotesterom moguća je jedino na 4. uzorku (X155CrVMo12-1), jer je na tom uzorku GDOES analiza sloja TiCN-a i TiBN-a provedena do dubine od 9 μm (TiCN) i 5 μm (TiBN). Usporedbom rezultata može se vidjeti kako se debljina prevlake podudara na rezultatima oba ispitivanja.

6. Zaključak

Prevlake su zaštitni slojevi kojima se prevlače konstrukcije i alati radi poboljšavanja određenih eksploatacijskih i proizvodnih svojstava. Pravilan odabir prekursora i plazmenih plinova, te parametara procesa prevlačenja, mogu rezultirati s visokim poboljšanjem ukupne funkcionalnosti određenog proizvoda. Najznačajnija svojstva koje se poboljšavaju su:

- otpornost na trošenje
- korozijska postojanost
- otpornost na toplinski umor

GDOES metodom mogu se utvrditi sastav faza, ali i dubine slojeva. Posebno plići slojevi koji mogu stvarati probleme prilikom analize. Kako bi se rezultati dodatno mogli potvrditi potrebno bi bilo provesti i druge analize poput utvrđivanja faza rendgenskom difrakcijom.

Analizom rezultata ispitivanja pokazalo se kako se pomoću GDOES ispitivanja i calotest ispitivanja debljine prevlake mogu dobiti približni rezultati vezani za debljinu prevlake. To znači da bi ubuduće sva mjerenja GDOES metodom trebala biti mjerena do većih dubina, upravo kako bi se mogao vidjeti prijelaz s prevlake na osnovni materijal.

Ovom analizom nigdje nisu utvrđena mehanička svojstva prevučenih materijala. Međutim usporedbom ovih rezultata i rezultata materijalografskih ispitivanja moglo bi se doći do raznih zaključaka.

LITERATURA

1. Wohle J., Pffhol C., Rie K.T., Gebauer. Teichmann A., Kim S.K. , " Deposition of TiCN and ZrCN layers on light metals by PACVD method using radio frequency and pulsed-DC plasma", Elsevier, Gottingen, 2000.
2. Grilec K., Ivušić V., "Tribologija" (Autorizirana predavanja), Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
3. <http://www.rubig.com/upload/content/haertetechnik/Images/Beschichten3.png> 15.02.2015.
4. Choy K.L, "Chemical vapour deposition of coatings", Elsevier, London, 2003.
5. Eckel M., Hardt P. Schmidt M., " Investigation of TiN deposition in different sized PACVD reactors by means of optical emission spectroscopy", Elsevier, Greifswald, 1999.
6. Driessen J.P.A.M., "Low-temperature chemical vapour deposition of titanium nitride", , Universal Press, Veenendaal, 1999.
7. <http://www.thefreedictionary.com/precursor> 16.02.2015.
8. Myung J.S., Sung S.K., Eung-Ahn L., Kwang H. K., " Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications", Elsevier, Pusan, 2002.
9. Jehn A. H., " Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications", Elsevier, Schwäbisch Gmünd, 2000.
10. Leskovšek V., Podgornik B., Jenko M., " A PACVD duplex coating for hot-forging applications", Elsevier, Ljubljana, 2009.
11. Stoiber M., Wagner J., Mitterer C., Gammer K., Hutter H., Lugmair C., Kullmer R., "Plasma-asisted pre-treatment for PACVD TiN coatings on tool steel", Elsevier, Leoben, 2003.
12. Shengli M., Kewei X., Wanqi J., " Plasma nitrided and TiCN coated AISI H13 steel by pulsed dc PECVD and its application for hot-working dies", Elsevier, Xi'an, 2005.
13. Mitterer C., Holler F., Reitberger D., Badsich E., Stoiber M., Lugmair C., Nöbauer R., Müller Th., Kullmer R., "Industrial applications of PACVD hard coatings", Elsevier, Leoben, 2003.
14. <http://www.njuskalo.hr/image-w920x690/zvucne-kutije/visokotonac-yamahu-dijafragma-slika-44551984.jpg> 16.02.2015.

15. http://tanury.com/wp/wp-content/uploads/2012/10/PVD_sub.jpg
16.02.2015.
16. http://www.kind-co.de/en/pdf/downloads_prospekte/tq1_gb.pdf 17.02.2015.
17. http://www.uddeholm.com/files/PB_vidar_1_esr_english.pdf 17.02.2015.
18. <http://www.bohler-edelstahl.com/files/K390DE.pdf> 17.02.2015.
19. <http://www.bohler-edelstahl.com/files/K110DE.pdf> 17.02.2105.
20. Krumes D., "Toplinksa obrada", Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2000.
21. http://www.fsb.unizg.hr/zavod_za_materijale/download/cf0cf51cc05b117afc1011fc22fde756.pdf 17.02.2015.
22. Suzuki S., Kakita K., "A comparative study of GDOES, SIMS and XPS depth profiling of thin layers on metallic materials", Journal of Surface Analysis, Sendai, 2005.
23. Efimova V., Study in analyticial glow discharge spectrometry and its application in materials science", Technische Universitat Dreseden, Dresedn, 2011.
24. TRIBOtechinc, "Calotester-user's guide", Clichy, 2010.
25. http://www.lzn-hamburg.de/fileadmin/user_upload/Bilder/Fotos_zT_300_x_300/GX51_01.jpg
17.02.2015.